

Title
Collagen-coated nonwoven textiles

Inventor Name
Suzuki, Akira; Kato, Hiroyasu; Okamoto, Kazuyoshi

Patient Assignee
Toray Industries, Inc., Japan

Publication Source
Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
Identifier-CODEN
JKXSAF

Patent Information

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 61163850	A2	19860724	JP 1985-4104	19850116 <--
JP 06069741	B4	19940907		

Priority Application Information
JP 1985-4104 19850116

Abstract

Fibrous sheets coated with collagen have high moisture permeation rates, smooth surfaces with high gloss and soft touch, and good compatibility with skin tissues, and are useful as leather substitutes or for medical uses. Thus, a needle-punched, nonwoven cloth from 1:1 polystyrene-poly(ethylene terephthalate) island-sea bicomponent fiber was treated with C2HCl3 to remove polystyrene, dipped in a 8% polyester-polyurethane soln. in DMF, coagulated in water, coated with a mixt. of insol. collagen 20, atelic collagen S, and peptide-polyurethane 75 parts in DMF, dried, and embossed to give a leather substitute with moisture permeation rate 6300 g/m²-day and a smooth surface with soft touch.

International Patent Classification, Main

B32B009-02

International Patent Classification, Secondary

D06M015-16

Additional International Patent Classification

A61L027-00; A61M001-16; D04H001-48; D06M009-02

IPC Initial Classification

B32B009-02 [ICM,4]; D06M015-16 [ICS,4]; D06M0015-01 [ICS,4,C8]; A61L0027-00 [ICA,4]; A61M001-16 [ICA,4]; D04H001-48 [ICA,4]; D06M009-02 [ICA,4]

Document Type

Patent

Language

Japanese

Supplementary indexing

polystyrene fiber leather substitute; polyester fiber leather substitute; collagen coating leather substitute; peptide polyurethane leather substitute; bandage collagen coated permeable; leather substitutes permeable manuf

IT Related Fields

Indexing

Concept Group

Concept Heading

Collagens, uses and miscellaneous

Role

USES (Uses)

Text Modification

(coatings, for moisture-permeable leather substitutes and bandages)

IT Related Fields

Indexing

Concept Group

Concept Heading

Polyamide fibers, uses and miscellaneous

Concept Group

Concept Heading

Polyester fibers, uses and miscellaneous

Role

USES (Uses)

Text Modification

(nonwoven, in moisture-permeable leather substitute and bandage manuf.)

IT Related Fields

Indexing

Concept Group

Concept Heading

Medical goods

Text Modification

(bandages, moisture-permeable, collagen coatings for)

IT Related Fields

Indexing

Concept Group

Concept Heading

Leather substitutes

Text Modification

(moisture-permeable, collagen coatings for)

IT Related Fields

Indexing

Concept Group

Concept Heading

Urethane polymers, uses and miscellaneous

Role

USES (Uses)

Text Modification

(polyester-, in leather substitute and bandage manuf.)

IT Related Fields

Indexing

Registry Number and Structure

CAS Registry Number

9003-63-8

Author Substance Name

Polystyrene

Registry Number and Structure

CAS Registry Number

26153-46-2

Author Substance Name

2-Ethylhexyl acrylate-styrene copolymer

Role

USES (Uses)

Text Modification

(fiber, bicomponent, in leather substitute and bandage manuf.)

IT Related Fields

Indexing

Registry Number and Structure

CAS Registry Number

27083-55-2

Author Substance Name

Adipic acid-butylene glycol-ethylene glycol-MDI copolymer

Role

USES (Uses)

Text Modification

(in leather substitute and bandage manuf.)

Accession Number

1987:19883 CAPLUS

Document Number

108:19883

◎日本国特許庁(JP)

◎特許出願公開

◎公開特許公報(A) 昭61-163850

◎Int.Cl.*

識別記号

序内整理番号

◎公開 昭和61年(1986)7月24日

B 32 S 3/02
D 33 M 15/16
A 61 L 27/00
A 61 M 1/16
D 34 H 1/16
D 36 M 9/02

2121-4F
6768-4L
C-6779-4C
6676-4C
7038-4L
8521-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

◎発明の名称 シート状物

◎特開 昭60-4104

◎出願 昭60(1985)1月16日

◎発明者 鈴木 晃 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社投資事業場内
◎発明者 加藤 博志 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社投資事業場内
◎発明者 田中 三宣 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社投資事業場内
◎出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明細書

1. 発明の名称

シート状物

2. 特許請求の範囲

(1) 繊維を主体とする基材の表面に被覆層を有するシート状物であって、該被覆層を構成する物質が少なくともコラーゲンからなることを特徴とするシート状物。

(2) コラーゲンが、不溶性コラーゲン、アテロコラーゲンまたはこれら2種の混合物からなる特許請求の範囲第(1)項記載のシート状物。

(3) コラーゲン分子の少なくとも一部が、架橋を形成したものからなる特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のシート状物。

(4) 被覆層を構成する物質が、主としてコラーゲンと他の高分子複合体との混合物からなる特許請求の範囲第(1)項記載のシート状物。

(5) 被覆層が、少なくともコラーゲンからなる膜と他の高分子複合体を主体とする膜との二層以上の構造構造からなる特許請求の範囲第(1)項記載

のシート状物。

(6) 基材が、0.1-5デニール以下の極細繊維の結合体から主としてなる特許請求の範囲第(1)項記載のシート状物。

(7) 基材が、0.1-2デニール以下の極細繊維またはその束あるいはこれらの複合物の結合体から主としてなり、該結合体は200ミクロン以下の繊維結合点間距離を有する特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のシート状物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はシート状物に関する。さらに詳しくはコラーゲン含有被覆層を有する新規なシート状物に関するものである。

(従来の技術)

従来、繊維を主体とする基材の表面に高分子複合体を主成分とする被覆層を有するシート状物に関して例えば特公昭46-14352、特公昭59-42109など多くの提案がなされて来た。

しかし、かかるシート状物は、透気性、透湿性、

吸水性に劣り、染色性、外観、風合が悪く、また手触りもゴム感やビニール感が強いなど多くの欠点を有しており、特に衣料用素材として使用するには決して適切のいくものではなかった。

これらの欠点は、被覆繊維を構成する物質が、ポリウレタン、ポリ塗化ビニル、ポリアクリルなどの合成高分子からなるものであるためこれら合成高分子の性質がそのまま欠点として現われられるという宿命的なものであった。

さらに、従来のこのようなシート状物は、衣料や資材用途向けにもっぱら開発されてきたものであり、医療用分野に適用された例は知られていない。これは従来のシート状物の構成物質として生体適合性を持つような物質が使用されたことがなかったことから当然ともいえるものである。

一方、生体適合性や透析性などに優れた能力を示すコラーゲンは、人工皮膚用の基材、透析膜などに適した材料として知られているが、本発明のごとくシート状繊維質基材と一体化した構造物は知られていない。

はにの不溶性コラーゲンをペプシンなどのタンパク質分離酵素やアルカリなどで処理して、コラーゲン分子の両末端に存在し架橋に関与しているデロベアチドを切断消化して得られたアテロコラーゲン、またはこれらの混合物などである。

また、本発明におけるシート状物を、人工皮膚など医療分野に利用する場合においては、コラーゲン分子の $-COOH$ 基、 $-NH_2$ 基、アルギニン、ヒスチジンなどの少なくとも一部がメチル化、サクシニール化など化学修飾されたものは、化学修飾されていないコラーゲンに比べて血液との相性作用に優れ、生体細胞となじみやすい特徴を有するためより好ましく用いられる。

また、目的に応じて、コラーゲン分子の三重螺旋がほどけてランダムコイル状に変性された例えはゼラチンなども被覆繊維に用いることができる。

被覆繊維を構成するコラーゲンが、紫外線やアゾ系などの照射により、またはアルdehyd、イソシアネート、フェノール系架橋剤、クロム、タンニン酸などによってコラーゲン分子間またはコラーゲ

特開昭61-163850 (2)

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、しっとりとしているがいやらしいねばつきがなく、すべすべした一見多脂する感触特性を同時に合わせ持ち、しかも透湿性、吸水性、染色性に優れ、柔軟な風合を有するシート状物を提供するものであり、さらには医療用材料としても生体適合性や透析性に優れたコラーゲン含有被覆繊維を有するシート状物を提供することを目的としている。

(問題点を解決するための手段)

かかる目的のために創意検討を重ねた結果、ついに本発明に到達した。

すなわち、本発明は、繊維を主体とする基材の表面に被覆繊維を有するシート状物であって、該被覆繊維を構成する物質が少なくともコラーゲンからなることを特徴とするシート状物である。

本発明でいうコラーゲンとは、動物の皮膚、骨、腱、血管、角膜などの結合組織から分離して得られたものであって、コラーゲン分子間で架橋している短纖維状のいわゆる不溶性コラーゲン、また

分子と他の物質との間で架橋が形成されたものはより好ましく用いられる。被覆繊維に耐熱性、耐薬品性、特に高い引張強度が必要とされる場合にはより好ましい。

被覆繊維として、前記コラーゲンと他の高分子複合体、例えばポリウレタン、ポリ塗化ビニル、ポリアクリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリアミノ酸などとの複合物も使用できる。これらは用途に応じてその組合割合も自由に変えることができる。

一方、被覆繊維が、少なくともコラーゲンからなる繊維が二種以上あり、さうにポリウレタン、ポリ塗化ビニル、ポリアクリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリアミノ酸などからなる高分子複合体の繊維との二種以上の複合繊維からなるものでは、基材と被覆繊維との接着性や被覆繊維の柔軟性、引張強度などの物性により優れた特徴を有するものとなり好ましい。

また、被覆繊維は目的に応じて顔料、染料、安定剤、帯電防止剤、平滑剤などを添加したものであ

特開昭61-163850 (3)

ってちよい。

本発明でいう繊維を主体とする基材は、ポリエスチル繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリル繊維、セルロース繊維、タンパク質繊維などを、ニードルパンチ、ウォータージェットパンチなどした不織布、織物、等物などの繊維シート状物を主体として、必要に応じてポリウレタンやポリアクリルなど一般公知の各種高分子複合体を付与したものである。

本発明において基材が、0.5デニール以下の極細繊維の複合体から主として構成される場合は、基材の柔軟性が良く、かつ表面の平滑性も良いので被覆層も薄くなる。このため複合がさわめて柔軟なシート状物となる。さらに極細繊維が0.3デニール以下の基材ではより好ましいものとなる。

さらに基材が、0.2デニール以下好ましくは0.05デニール以下の極細繊維またはその束あるいはそれらの複合物の複合体から主としてなり、後述する繊維交絡点距離を200ミクロン以下のものとすることにより、基材表面が高度な精密

性を達成し、この結果、被覆層の強度が優れたものとなり、揉みなどによる被覆層の剥離が発生しにくいシート状物となる。さらに繊維交絡点距離が100ミクロン以下の基材ではより好ましい効果が得られる。

ここで、繊維交絡点距離とは、つぎの方法で求めた値のことであり、繊維の緻密さを示す一つの尺度として繊が小さいほど交絡が緻密であることを示すものである。第1図は基材の構成繊維を裏面側から観察したときの構成繊維の拡大模式図である。構成繊維を f_1 、 f_2 、 f_3 、…としそのうちの任意の2本の繊維 f_1 、 f_2 が交絡する点を a_1 とし a_1 で上になっている繊維 f_1 が他の繊維の下になる形で交差する点までたどっていきその交差した点を a_2 (f_2 と f_3 の交絡点)とする。同様に a_3 、 a_4 、 a_5 、…とする。つぎにこうして求めた交絡点の間の直線水平距離 a_1a_2 、 a_2a_3 、 a_3a_4 、 a_4a_5 、 a_5a_6 、 a_6a_7 、 a_7a_8 、 a_8a_9 、 a_9a_{10} 、 $a_{10}a_{11}$ 、 $a_{11}a_{12}$ 、 $a_{12}a_{13}$ 、…を測

定し、これら多数の測定値の平均値を求めこれを繊維交絡点距離とする。

(実施例)

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

海成分としてポリスチレンが50部、島成分としてポリエチレンテレフタレートが50部からなる割合で1フィラメント中に8島のの島成分を有する海島型繊維の3.5デニール、51mmのステープルを用いてカード・クロスラッパーを通してウェブを形成し、しかしる後ニードルパンチをして海島型繊維を複合させ、目付5100/g、見掛密度0.189/gの不織布を得た。さらにこの不織布を97~100%で熱水吸縮して乾燥したところ目付823g/g、見掛密度0.33g/gとなった。

この不織布にポリビニルアルコール(以下PVA)の5%水溶液を含浸付与し、乾燥した後トリクロムエチレン中につけて、浸漬、絞りをくり返し、

海成分をほぼ完全に抽出除去し、乾燥を行なって残留トリクロムエチレンを蒸発乾燥した。この時の島成分1本は0.28デニールとなっていた。

つぎにこの脱脂した不織布にポリエスチル系ポリウレタンの8%ジメチルホルムアミド(以下D MF)溶液を含浸付与し、水浸漬後、脱PVA、脱DMF後乾燥した。この不織布の表面に、不溶性コラーゲン20部、アテロコラーゲン5部、ポリアミノ酸系ポリウレタン共重合体75部からなる複合物の5%D MF溶液をグラビアコートで付与し乾燥後加熱エンボスロールに通してアレンシ皮革様シボ模様を型押しした。ついで常圧で液流染色機を用いて染色した。

得られたシート状物は手触りがしっとりとしてかつすべすべしたきわめて良好なものであった。しかも、透湿性、吸水性に優れ、透湿カップ法による測定では6300g/m²・24hrと高い透湿度を示した。さらに被覆層の染色性も優れたものであった。

実施例2

基材として、繊維物を使用し、実施例1と同じ組成のコラーゲン／ウレタン複合物の5%DMF溶液をグラビアコートで付与し乾燥後加熱エンボスロールに通してプレスし、皮革様シボ模様を型押しした。ついで常圧で液体染色液を用いて染色した。

得られたシート状物は、繊維物の優美な風合が損われず、一方片側に天然皮革に類似した外観を有する被覆層を持つ、例えばリバーシブル素材に好適なシート状物であった。

このシート状物の手触りは、しっとりとしてかつすべすべしており、さらに透湿性、吸水性も非常に優れていた。透湿カップ法による測定では6600g/m²・24hrと高い透湿度を示した。また被覆層の染色性もさわめて良好なものであった。
実施例3

2-エチルヘキシルアクリレート20部、スチレン80部の共重合体（以下AS樹脂）を結合成分として80部、繊維織維成分としてナイロン6が40部からなる割合で1フィラメント中に16本

希塩酸溶液（pH 3.2）をグラビアコートで付与し、乾燥後この被覆層に15Wの殺菌灯を10cmの距離から30分間照射してコラーゲン分子を架橋し、ついでトリクロルエチレン中につけて、後滴、絞液をくり返し、AS樹脂をほぼ完全に抽出し、絞液を行なって残留トリクロルエチレンを蒸発除去してから常圧で液体染色液を用いて染色した。

得られたシート状物は、手触りがしっとりとしてかつすべすべしておりさわめて良好であった。しかも、透湿性、吸水性にも優れていた。透湿カップ法による測定では6500g/m²・24hrと高い透湿度を示した。また、優美的外観を有し、柔軟で一休感のある風合であった。

このものの引っかきに対する耐性も非常に優れていた。

このシート状物の被覆層を溶剤で抽出除去し、基材表面の繊維交絡点間距離を測定したところ、92ミクロンであった。

実施例4

特開昭61-163850 (4)

の熟成分を有し、さらにその熟成分中に複数種の多糖成分が多量含まれる形態の特公昭47-37548に示されたごとき高分子相互配列体織維の4.0デニール、51mmのステーブルを用いてカード・クロスラッパーを通してウェーブを形成し、かかる後ニードルパンチをして高分子相互配列体織維を絡合させ、目付398g/m²、見密度0.17g/m²の不織布を得た。

この不織布の表面に、孔径0.25mmの孔が孔の中心部絶縁0.5mmのピッチで一列に並んだノズルから100kg/cm²の圧力をかけた水を各1滴高速で噴射接触させた。

つぎにこの不織布に、ポリエチレンアジベートとポリアブレンアジベートとの混合ジオールヒドロキシフェニルメタンジイソシアネートのプレポリマーをエチレングリコールで溶解して得られたポリウレタンの10%溶液に顕料を添加した溶液をグラビアコートで付与し乾燥した。さらにこのウレタン層の上に不溶性コラーゲン30部、アセトコラーゲン70部からなる混合物の0.5%

実施例3でつくった高圧水噴射接触後の不織布を水を含んだ状態のままマングルを通してニップしてから乾燥後トリクロルエチレン中につづり、浸漬、絞液をくり返しAS樹脂を抽出除去し乾燥した。

この不織布の表面に、アセトコラーゲンの1%希塩酸溶液（pH 2.9）をグラビアコートで付与し乾燥した。つぎにこの中間製品を、0.02Mのリン酸水素ニナトリウムによる0.1%のグルタルアルデヒド溶液中に20分間浸漬し、水洗、乾燥した。

得られたシート状物は、しっとりしてかつすべすべした手触りであり、優れた透湿性と吸水性を有していた。透湿カップ法による測定は6900g/m²・24hrと高い透湿度を示した。さらにウサギを対象に外科的試験を行なったところ傷口に対して被覆層は優れた接着性を有し、止血効果の良好なものであった。

このシート状物の被覆層を溶剤で抽出除去し、基材表面の繊維交絡点間距離を測定したところ、

90ミクロンであった。

(発明の効果)

本発明のシート状物は、次に示すような効果を発揮する。

- (1) 被覆繊が、しっとりとしてしかもすべすべしたきわめて良好な手触りを有している。
- (2) 透湿性に優れた被覆繊を有するため、衣料用として使用する場合はむれることがない。
- (3) 又、吸水性にも優れた被覆繊であるため、吸汗性が良好である。
- (4) 癒のある優美な被覆繊を有している。
- (5) 染色性、染色堅牢度のきわめて良好な被覆繊を有している。
- (6) さらに、生体適合性に優れたコラーゲンが被覆繊を構成する成分であるため、人工皮膚など医療用材料にも適している。
- (7) 又、コラーゲンからなる被覆繊の機能による止血性や傷口への接着性にも優れている。
- (8) 細胞接着基材として応用が可能である。
- (9) コラーゲンからなる被覆繊と繊維質基材で

特開昭61-163850 (5)

構成されているため、優れた透湿性と強靭さを有している。

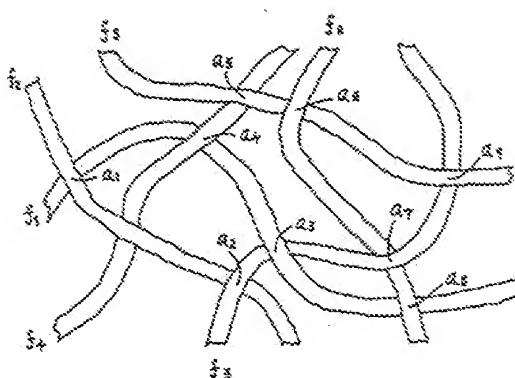
4. 図面の簡単な説明

第1図は繊維を主体とした基材を表面側から観察したときの構成繊維の拡大模式図である。

すこ……すこ：構成繊維

すこ……すこ：交絡点

特許出願人 嘉レ株式会社



第一図